

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Corr US 5,852,074

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286939

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T N		11/10	P T N
	P T S			P T S

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-24680	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成9年(1997)2月7日	(72) 発明者	堤 武弘 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-35081	(72) 発明者	澤田 道隆 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(32) 優先日	平8(1996)2月22日	(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【要約】

【課題】 耐水性が非常に優れ、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないインクジェット記録用水系インクの提供。

【解決手段】 シリコンマクロマー (a-1) 及びアクリルアミド系モノマー (a-2) 又はメタクリルアミド系モノマー (a-3) (但し、塩生成基を有するものは除く) からなる群から選ばれる1種又は2種以上 (a) と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体 (b) と、これらモノマーと共重合可能な単量体 (c) とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーの分散体 (A) を含有し、該分散体中に疎水性染料 (B) が封入されているインクジェット記録用水系インク。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286939

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T N		11/10	P T N
	P T S			P T S

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-24680

(22) 出願日 平成9年(1997)2月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-35081

(32) 優先日 平8(1996)2月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 堤 武弘

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 澤田 道隆

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【要約】

【課題】 耐水性が非常に優れ、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないインクジェット記録用水系インクの提供。

【解決手段】 シリコンマクロマー (a-1) 及びアクリルアミド系モノマー (a-2) 又はメタクリルアミド系モノマー (a-3) (但し、塩生成基を有するものは除く) からなる群から選ばれる1種又は2種以上 (a) と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体 (b) と、これらモノマーと共重合可能な単量体 (c) とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーの分散体 (A) を含有し、該分散体中に疎水性染料 (B) が封入されているインクジェット記録用水系インク。

すと言った問題が生じる。

【0006】従って、本発明の目的は、耐水性を一層向上させ、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないようなインクジェット記録用水系インクを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、疎水性染料を粒子中に封入したビニルポリマー水分散体をインク基材として用いることにより、染料の有する発色性を損ねることなくインクの耐水性が向上することを見出した。またプリンタヘッドへの焦げ付きを抑制するためには、特定の構造を有するビニルポリマー水分散体が有効であることも見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記式(1)で表されるシリコンマクロマー(a-1)及びアクリルアミド系モノマー(a-2)又はメタクリルアミド系モノマー(a-3)(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる1種又は2種以上(a)と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体(b)と、これらモノマーと共重合可能な単量体(c)とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーの水分散体(A)を含有し、該分散体粒子中に疎水性染料(B)が封入されていることを特徴とするインクジェット記録用水系インクを提供するものである。

【0009】 $X(Y)_nSi(R)_{3-n}(Z)_m$  (1)

(式中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 二価の結合基を示す。

R: 水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。

Z: 少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0又は1を示す。

m: 1～3の整数を示す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0011】本発明のインクジェット記録用水系インク

は、粒子中に疎水性染料を封入した特定のビニルポリマー水分散体を含有することを特徴とするものである。即ち、疎水性染料は少なくとも上記のような特定の構造を有するビニルポリマーによって形成される水分散体の粒子中に封入されている。

【0012】本発明に用いられるビニルポリマーとしては、疎水性染料を少なくともその内部に一部でも封入しうるミセルを形成し得るものであって、上記式(1)で表されるシリコンマクロマー(a-1)及びアクリルアミド系モノマー(a-2)又はメタクリルアミド系モノマー(a-3)(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる1種又は2種以上(a)と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体(b)と、これらモノマーと共重合可能な単量体(c)とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるものである。

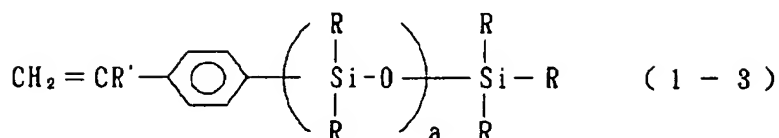
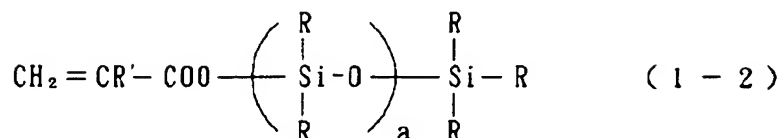
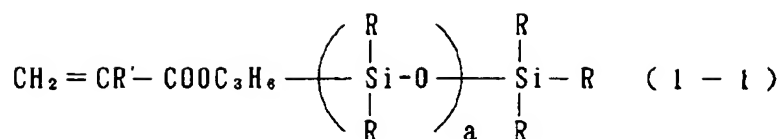
【0013】また疎水性染料が封入されたビニルポリマー水分散体(A)を得る方法としては、上記のようにして得られたビニルポリマーを、疎水性染料(B)と共に有機溶剤に溶解させ、必要に応じ中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで水を加えた後、有機溶剤を留去して水系に転相する方法が好ましい。

【0014】本発明に用いられる上記式(1)で表されるシリコンマクロマー(a-1)において、Xは重合可能な不飽和基を示すが、具体的には、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 等の基が挙げられる。Yは二価の結合基を示すが、具体的には $-COO-$ 、 $-COOC_bH_{2b}-$ (ここでbは1～5の数を示す)、フェニレン基等が挙げられ、 $-COOC_3H_6-$ が好ましい。Rは水素原子；メチル基、エチル基等の低級アルキル基；フェニル基等のアリール基；メトキシ基等のアルコキシ基を示すが、メチル基が好ましい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示すが、好ましくは数平均分子量800～5000の一価のジメチルシロキサンポリマーである。nは0又は1であるが、好ましくは1である。mは1～3の整数であるが、好ましくは1である。

【0015】このようなシリコンマクロマーとしては、例えば、下記式(1-1)～(1-4)で表される化合物が挙げられる。

【0016】

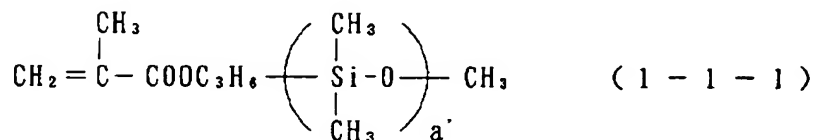
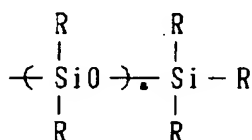
【化2】



【0017】(式中、R'は水素原子又はメチル基、Rは前記の意味を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。Eは下記式

【0018】

【化3】



【0021】(式中、a'は重量平均分子量が1000となる数である。)

本発明に用いられる塩生成基を有さないアクリルアミド系モノマー(a-2)又はメタクリルアミド系モノマー(a-3)(以下(メタ)アクリルアミド系モノマーと略記する)としては、アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド(ダイアセトンアクリルアミド)、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジフェニルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ヘキシルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)

【0019】で表される基を示し、aは5~65の数を示す。)

これらの中では式(1-1)で表される化合物が好ましく、特に下記式(1-1-1)で表される構造を有するシリコンマクロマーFM-0711(チッソ(株)製)が好ましい。

【0020】

【化4】

アクリルアミド、N-イソボルニルアクリルアミド、N-ノルボルニルアクリルアミド、N-アダマンチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルアクリルアミド、N-ジフェニルアクリルアミド、フタリミドメチルアクリルアミド、アクリルアミドヒドロキシ酢酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸、10-アクリルアミド-ウンデシル酸、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルアクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルアクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルアクリルアミド、N-i-プロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチル

アクリルアミド等のアクリルアミドモノマー、並びにメタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド、N,N-ジフェニルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ヘキシルメタクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)メタクリルアミド、N-イソボルニルメタクリルアミド、N-ノルボルニルメタクリルアミド、N-アダマンチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルメタクリルアミド、N-ジフェニルメタクリルアミド、フタリミドメチルメタクリルアミド、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルメタクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルメタクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルメタクリルアミド、N-isoプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチルメタクリルアミド等のメタクリルアミドモノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】また、本発明に用いられる塩生成基を有する重合性不飽和単量体(b)としては、カチオン性の単量体として、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があり、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタクリルアミド類、あるいは

これらをハロゲン化アルキル(アルキル基の炭素数1から18、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素)、ハロゲン化ベンジル、例えば塩化ベンジル又は臭化ベンジル、アルキル又はアリールスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又はトルエンスルホン酸のアルキルエステル(アルキル基の炭素数1から18)、及び硫酸ジアルキル(アルキル基の炭素数1から4)の如き公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。又、アニオン性の単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩があり、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等及びそれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩があり、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0023】本発明において用いられる上記単量体と共重合可能な単量体(c)としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のヒドロキシ基含有アクリレート又はメタクリレート等が挙げられ

る。

【0024】本発明において、上記ビニルポリマーを製造するには、上記式(1)で表されるシリコンマクロマー及び(メタ)アクリルアミド系モノマーからなる群から選ばれる1種又は2種以上(a)を全単量体成分に対して1~40重量%、塩生成基を有する重合性不飽和単量体(b)を全単量体成分に対して3~40重量%、その他の単量体成分(c)を全単量体成分に対して0~89重量%の割合で共重合することが好ましい。

【0025】本発明のビニルポリマーは、上記単量体を、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により重合させることにより製造されるが、特に溶液重合法により製造するのが好ましい。溶液重合法で用いる溶剤としては極性有機溶剤が好ましく、水混和性有機溶剤を水と混合して用いることもできる。かかる有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1~3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類などが挙げられ、これらのうち、特にメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン又はこれらと水との混合液が好ましい。これら有機溶剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】上記重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサニルカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、ト-ブチルペルオクトアート、ジクミルペルオキシド、ジ-ト-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。これら重合開始剤は、モノマー混合物に対して0.001~2.0モル%、特に0.01~1.0モル%用いるのが好ましい。

【0027】上記重合時には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジルスフィド、ジエチルキサントゲンジルスフィド、ジイソプロピルキサントゲンジルスフィドなどのキサントゲンジルスフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリル

アルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、タービノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0028】重合は、通常30~100℃、好ましくは50~80℃で1~10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類などにより適宜選定される。また、重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈澱、溶剤留去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0029】このようにして得られる本発明のビニルポリマーの重量平均分子量は3,000~50,000であることが、プリンタヘッドの焦げ付き性や、印刷後のインクの耐久性、及び分散体の形成性の点から好ましい。

【0030】本発明において、疎水性染料(B)は少なくとも上記のようにして得られるビニルポリマーによって形成される分散体中に封入され得る染料であれば特に制限なく用いることができ、例えば油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、及び塩基性染料等を挙げることができるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが特に好ましい。

【0031】上記油性染料としては、特に限定されるものではないが、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3, 7, 27, 29, 34, C.I.ソルベント・イエロー14, 16, 29, 30, 56, 82, 93, 162, C.I.ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 218, C.I.ソルベント・バイオレット3, C.I.ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35, 70, C.I.ソルベント・グリーン3, 7及びC.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。

【0032】また、上記分散染料としては特に限定されるものではないが、好ましい例としては、C.I.ディスパーズ・イエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 204, 224, 237, C.I.ディスパーズ・オレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119, 163, C.I.ディスパーズ・レッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356, 362, C.I.ディスパーズ・バイオレット33, C.

1. ディスパーズ・ブルー-56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365, 368, C.I. ディスパーズ・グリーン6:1, 9が挙げられる。

【0033】本発明に用いられる疎水性染料は、後述する転相乳化によって上記ビニルポリマーに効率的に封入される観点から、有機溶剤に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20～500g/リットル溶解することが更に好ましい。

【0034】本発明のインクジェット記録用水系インクに用いられる染料が封入されたビニルポリマー水分分散体は、好ましくは転相乳化法によって製造される。即ち、重合により得られた上記ビニルポリマーを、疎水性染料と共に有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで水を加えた後、有機溶剤を留去して水系に転相することにより得ることができる。

【0035】以下、転相乳化法について詳述する。まず、上記ビニルポリマー及び疎水性染料を有機溶剤に溶解させる。この場合、有機溶剤100重量部に対して、ビニルポリマー5～50重量部及び疎水性染料0.1～50重量部を溶解させることが安定性の良い水分分散体を得る点から好ましい。

【0036】ここで用いられる有機溶剤としては、親水性有機溶剤が好ましく、具体的にはアルコール系、ケトン系あるいはエーテル系等の溶剤が挙げられる。アルコール系溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの中ではイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。これらの親水性有機溶剤は1種又は2種以上が混合して用いられ、必要によっては、高沸点親水性有機溶剤を併用しても良い。高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-ブトキシブタノール等が挙げられる。

【0037】次に、上記ビニルポリマー及び疎水性染料の有機溶剤溶液に必要に応じて中和剤を加え、該ビニル

ポリマー中の塩生成基をイオン化する。中和剤としては塩生成基の種類に応じてそれぞれ公知の酸或いは塩基を用いれば良い。酸としては、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、上記に限定されるものではない。中和度については特に限定は無いが、得られる自己分散型ポリマー微粒子の水分散液の液性が弱酸性～中性になるように中和するのが望ましい。

【0038】上記中和剤の添加後、上記有機溶剤に水（イオン交換水）を加えて、系を減圧下に加熱することにより、上記有機溶剤を留去すると共に所定量の水を留去し、所定量の固形分濃度を有する本発明のビニル系ポリマー分散体が得られる。加える水の量は、上記中和剤添加後の有機溶剤100重量部に対して100～300重量部であることが好ましい。この場合、上記有機溶剤に一般的な分散剤を添加しても良い。

【0039】このようにして得られた、疎水性染料を封入したビニルポリマー水分分散体の粒径は、0.01～0.50 $\mu$ mであることが好ましい。上記粒径が0.01 $\mu$ mに満たないとインクのにじみが発生し、0.50 $\mu$ mを越えると分散体の安定性を損ねる恐れがあるため、上記範囲内であることが好ましい。上記粒径は、0.02～0.15 $\mu$ mであることが更に好ましい。

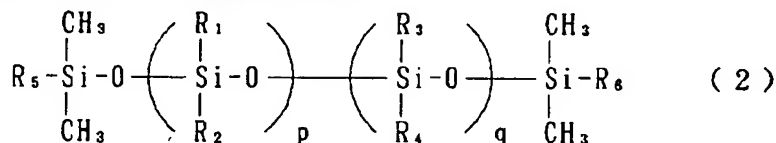
【0040】本発明のインクジェット記録用水系インクにおいて、上記疎水性染料が封入されたビニルポリマー水分分散体中のポリマー分としては、固形分換算で該インク中に1～50重量%配合されることが好ましく、2～30重量%配合されることが更に好ましい。上記ビニルポリマーの配合量が1重量%に満たないと、印字濃度が不十分であり、50重量%を越えるとインクの分散安定性が低下したり、ノズル先端でのインク蒸発に伴う液の増粘や粒子の凝集が起こることによって、ヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0041】一方、疎水性染料は、本発明の水系インク中に1～10重量%配合されることが好ましく、1.5～5重量%配合されることが更に好ましい。疎水性染料の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、10重量%を越えると水分散体の経時安定性が低下し、粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0042】本発明のインクジェット記録用水系インクは、水を媒体とし、疎水性染料を封入した上記特定のビニルポリマー分散体を含有するのに加えて、従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、消泡剤、防微剤及び／又はキレート剤等を添加することが好ましい。



【0043】ここで、湿潤剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の含窒素化合物類の1種又は2種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1~50重量%配合することができ、更に好ましくは0.1~30重量%配合する



【0046】〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $R_5$ 及び $R_6$ は同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基又はエポキシ基を示し、 $p$ 及び $q$ は同一又は異なって、0~1000、好ましくは10~100の整数を示す。〕  
上記式(2)で表される化合物としては、例えば信越シリコン(株)製の、KF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F等が挙げられる。

【0047】消泡剤の配合量は特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に0.001~2.0重量%配合されることが好ましく、0.005~0.5重量%配合されることが更に好ましい。消泡剤の配合量が0.01重量%に満たないとインク調整時に泡が発生し易く、また、インク内での小泡除去が難しく、2.0重量%を越えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し、印字品質の低下が起こるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0048】このようにして得られた本発明のインクジェット記録用水系インクは、非常に優れた耐水性を有し、またプリンターヘッドへの焦げ付きも防止することができる。

【0049】

【実施例】以下に、本発明に係わるビニルポリマー分散体の製造例、及び本発明の水系インクの実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではないことは勿論である。尚、例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。

【0050】製造例1~6

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管

ことができる。

【0044】また分散剤としては、特に制限されないが、ビニルポリマー分散体の安定性を損なわない範囲で、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の分散剤を用いることができる。また、消泡剤としては特に制限されないが、下記式(2)で表される化合物を用いることが、インク調製の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から特に好ましい。

【0045】

【化5】

の付いた反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部、重合性不飽和単量体として、表1及び表2の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を十分行った。一方、滴下ロート中に、表1及び表2の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2部を十分窒素置換を行った後に仕込んだ。窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了2時間後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより共重合体溶液を得た。

【0051】得られた共重合体溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量として約10,000であった。

【0052】上記で得られた共重合体溶液にアセトン1000部、及び表1及び表2に示す疎水性染料を33.4部を加えて完全に溶解させ、攪拌下、表1及び表2に示す塩基の30%水溶液を98部加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1500部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びアセトンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が13重量%の疎水性染料封入ビニルポリマー水分散体を得た。

【0053】

【表1】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4
初期仕込 モノマー 及び 重合連鎖 移動剤	ラクリルアクリレート 4部	ベンジルメタクリレート 6部	n-ブチルメタクリレート 10部	t-ブチルメタクリレート 12部
	ヒドロキシエチルメタクリレート 2部	ポリエチレングリコールメタクリ レート 2部	ヒドロキシエチルメタクリレート 2部	ポリエチレングリコールメタクリ レート 2部
	ジメチルアミノプロピルアクリル アミド 7部	メタクリル酸 5部	ジメチルアミノエチルアクリル アミド 7部	アクリル酸 5部
	ダイアヒトンアクリルアミド 7部	t-オクチルアクリルアミド 7部	シリコンマクロマー-FM-0711* (チッソ(株)製) 1部	シリコンマクロマー-FM-0711* (チッソ(株)製) 1部
	n-ヘキシルメルカプタン 0.5部	t-ドデシルメルカプタン 0.6部	n-テトラデシルメルカプタン 0.6部	n-ドデシルメルカプタン 0.6部
滴下 モノマー 及び 重合連鎖 移動剤	ラクリルアクリレート 16部	ベンジルメタクリレート 24部	n-ブチルメタクリレート 40部	t-ブチルメタクリレート 48部
	ヒドロキシエチルメタクリレート 8部	ポリエチレングリコールメタクリ レート 8部	ヒドロキシエチルメタクリレート 8部	ポリエチレングリコールメタクリ レート 8部
	ジメチルアミノプロピルアクリル アミド 28部	メタクリル酸 20部	ジメチルアミノエチルアクリル アミド 28部	アクリル酸 20部
	ダイアヒトンアクリルアミド 28部	t-オクチルアクリルアミド 28部	シリコンマクロマー-FM-0711 (チッソ(株)製) 4部	シリコンマクロマー-FM-0711 (チッソ(株)製) 4部
	n-ヘキシルメルカプタン 2.0部	t-ドデシルメルカプタン 2.4部	n-テトラデシルメルカプタン 2.4部	n-ドデシルメルカプタン 2.4部
中和塩基	グリコール酸	NaOH	コハク酸	アンモニア水
染料	ポリファースト・ブルー 2606* (オリエント(株)製)	スピロン・レッド C-BR* (保土ヶ谷化学(株) 製)	オイル・ブラック 860* (オリエント(株)製)	スピロン・イエロー-C-GNH. New* (保土ヶ谷 化学(株)製)

注) \* 商品名

【0054】

【表2】

	製 造 例 5	製 造 例 6
初期仕込 モノマー 及び 重合連鎖 移動剤	t-ブチルメタクリレート 11部	t-ブチルメタクリレート 7部
	——	t-ブチルアクリルアミド 6部
	ポリエチレングリコールメタクリレート 3部	ポリエチレングリコールメタクリレート 3部
	アクリル酸 3部	アクリル酸 5部
	スチレン/アクリロニトリル共重合マクロマー AN-6* (東亜合成(株)製) 1部	スチレン/アクリロニトリル共重合マクロマー AN-6* (東亜合成(株)製) 1部
	シリコンマクロマー FM-0711 * (チッソ(株)製) 2部	シリコンマクロマー FM-0711 * (チッソ(株)製) 2部
	n-ドデシルメルカプタン 0.6部	n-ドデシルメルカプタン 0.6部
滴下 モノマー 及び 重合連鎖 移動剤	t-ブチルメタクリレート 44部	t-ブチルメタクリレート 28部
	——	t-ブチルアクリルアミド 24部
	ポリエチレングリコールメタクリレート 12部	ポリエチレングリコールメタクリレート 12部
	アクリル酸 12部	アクリル酸 4部
	スチレン/アクリロニトリル共重合マクロマー AN-6* (東亜合成(株)製) 4部	スチレン/アクリロニトリル共重合マクロマー AN-6* (東亜合成(株)製) 4部
	シリコンマクロマー FM-0711 * (チッソ(株)製) 8部	シリコンマクロマー FM-0711 * (チッソ(株)製) 8部
	n-ドデシルメルカプタン 2.4部	n-ドデシルメルカプタン 2.4部
中和塩基	アンモニア水	アンモニア水
染 料	Dil Yellow 129 * (オリエント(株)製)	Neopen Mazenta SE1378 * (BASF社製)

注) \* 商品名

#### 【0055】実施例1～6

製造例1～6で得られたビニルポリマー分散体80部とジエチレングリコール10部、イオン交換水10部、消泡剤（信越シリコーン（株）製KM-71）0.1部を混合し、得られた分散液を0.2 $\mu$ mのフィルターによって濾過し、ごみ及び粗大粒子を除去して、水系インクを得た。得られたインクについて、下記方法により物性を評価した。結果を表3に示す。

#### 【0056】＜評価方法＞

##### (1) 印字濃度

印字は、市販のキャノン（株）製のマイクロバブルジェ

ットプリンター（型番BJ-10VL）を用いて、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字を行い、室温にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計RD918（マ11クベス社製）で測定した。

#### 【0057】(2) にじみ

上記プリンターを用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）に英数文字を印字し、1時間以上放置した後、顕微鏡及び目視で文字のシャープさや文字より発生するヒゲ状のにじみの度合を下記基準で評価した。

○：文字がシャープでヒゲ状のにじみもない

△：文字がシャープさがなく、にじみも少し発生

×：文字がシャープさがなく、にじみも多い。

【0058】(3) 耐水性

上記プリンターを用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、1時間以上乾燥した後、静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、同じ印字の印字濃度を上記マクベス濃度計を用いて測定し、下記式から耐水性を求めた。

$$\text{耐水性 (\%)} = \text{浸漬後の印字濃度} / \text{初期の印字濃度} \times 100$$

(4) 耐焦げ付き性

上記プリンターを用い、A4版のPPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字を5枚行い、その後、インクカートリッジ内の加熱部を顕微鏡によって観察し、インクの焦げ付き性の程度を下記基準にて評価した。

○：焦げの付着が認められない

△：焦げの付着がやや認められる

×：焦げの付着がはげしい。

【0059】比較例1～2

比較例として通常のインクジェット記録用インクに使用されている水溶性染料を用いて以下の配合により、インクを調製した。得られたインクについて、上記実施例と同様に物性を評価した。結果を表3に示す。

【0060】＜比較例1のインク＞

C.I.ダイレクトイエロー132	1.5%
ジエチレングリコール	7.5%
グリセリン	2.5%
イオン交換水	88.5%

＜比較例2のインク＞

C.I.アシッドレッド52	1.5%
トリエチレングリコール	10 %
1,2,6-ヘキサントリオール	5 %
イオン交換水	83.5%

【0061】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
ビニルポリマー水分散体	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	—	—
印字濃度	1.25	1.27	1.28	1.24	1.27	1.23	1.3	1.32
にじみ	○	○	○	○	○	○	△	△～×
耐水性	99%	98%	98%	100%	99%	97%	75%	72%
耐焦げ付き性	○	○	○	○	○	○	△	△